ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

126. BAND

ACHTES HEFT

MIT 9 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1943

Z. anal. Chem.

I. 0,736% Essigsäure
0,047% Buttersäure
2,052% Milchsäure

ergeben. Da aber eine gleichzeitig vorliegende zweite Gärfutterprobe derselben Art den ungewöhnlich hohen Buttersäuregehalt von 2,088% aufwies, wurden die einzelnen Destillate näher untersucht und in denjenigen der ersterwähnten Probe beträchtliche Mengen Ameisensäure festgestellt. Die quantitative Bestimmung derselben und Berechnung der übrigen Säuren nach dem weiter unten zu beschreibenden Schnellverfahren ergab die folgenden wahren Säuregehalte:

II. 0,238% Ameisensäure
0,457% Essigsäure
0,104% Buttersäure
2,142% Milchsäure,

aus denen ersichtlich wird, daß der unter I. dargestellte Befund in keiner Weise dem wirklichen Sachverhalt entspricht. Eine Berechnung nach dem Vorschlag von Flieg würde ergeben:

III. 0,172% Ameisensäure
0,536% Essigsäure
0,085% Buttersäure
2,153% Milchsäure,

Mengen, die meist ebenfalls noch wesentlich über die möglichen Fehlergrenzen hinaus von der Wirklichkeit abweichen.

Ohne Zweifel würde demnach ein Verfahren zur Bestimmung der Ameisensäure, das Schnelligkeit und Einfachheit mit genügender Zuverlässigkeit vereinigt, einen wesentlichen Fortschritt für die Untersuchung und Beurteilung von Gärungsmaterialien und für andere Fragen bedeuten. Wie sich allgemeingültig begründen läßt, kommt als solches Verfahren bei vier zu bestimmenden Säuren nur eine direkte Titration der Ameisensäure in Frage, im Gegensatz zu den drei übrigen Säuren, die durch „indirekte Analyse" gefunden werden können[1]). Die genannten Anforderungen werden nun von einem Verfahren erfüllt, das vom Verfasser für die Bestimmung oxydierbarer Stoffe in technischen Produkten (z. B. auch Ameisensäure in technischer Essigsäure) ausgearbeitet worden ist und dessen Einzelheiten bei anderer Gelegenheit mitgeteilt werden sollen.

B. Grundsätzliches über die Bestimmung der Ameisensäure.

Das Prinzip der Methode besteht in der Titration der (teilweise abdestillierten) Ameisensäure mit Permanganat in neutraler (bzw. schwach alkalischer) Lösung nach dem Schema

[1]) P. Fuchs, Angew. Chem. **54**, 512 (1941); diese Ztschrft. **121**, 305, 337 (1941).

$$2\,KMnO_4 \longrightarrow 2\,MnO_2 + K_2O + 3\,O \quad \ldots\ldots\ldots (1)$$

$$3\,O + 3\,HCOONa = 1{,}5\,Na_2CO_3 + 1{,}5\,CO_2 + 1{,}5\,H_2O \quad \ldots (2)$$

zusammengezogen:

$$2\,KMnO_4 + 3\,HCOONa = 1{,}5\,Na_2CO_3 + K_2CO_3 + 2\,MnO_2 + 0{,}5\,CO_2 + 1{,}5\,H_2O \quad (3)$$

Die höheren Fettsäurehomologen werden dabei nicht oxydiert, ebensowenig freie Alkohole, wie sie während der Entzuckerung[1]) des wäßrigen Materialauszuges aus etwaigen Estern durch Einwirkung des großen $Ca(OH)_2$-Überschusses entstehen. Für die Titration wird das zweite der nach der Vorschrift von Lepper-Flieg hergestellten Destillate benutzt; kleine Mengen sonstiger Fremdstoffe, die unter Umständen neben der Ameisensäure in das Destillat übergehen und unter den Bedingungen der Titration oxydiert werden könnten (Aldehyde, Aceton), werden durch Eindampfen der Lösung vor der $KMnO_4$-Titration entfernt.

Die Permanganatkonzentration ist so gewählt, daß 1 *ccm* der Lösung genau so viel Ameisensäure anzeigt wie 1 *ccm* der 0,05 n-Natronlauge, mit welcher der Gesamtsäuregehalt der einzelnen Destillate titriert wird, d. h. also 0,002301 *g* Ameisensäure. Die Permanganatlösung muß daher nach dem obigen Reaktionsschema (3)

$$\frac{2\,KMnO_4}{60} = 5{,}267\ g\ KMnO_4 \text{ im Liter enthalten.}$$

Nach O. Flieg gehen nun bei der üblichen Destillation 19,3% der in der zu destillierenden Flüssigkeit enthaltenen Ameisensäure in das zweite Destillat über, womit die im Gärfutter vorliegende Menge Ameisensäure aus der Permanganattitration (= b *ccm*) berechenbar ist. Da ferner in das erste Destillat 24,5 %, also praktisch genügend genau 1,25mal so viel Ameisensäure wie in das zweite Destillat, und in das dritte Destillat 2,9%, d. h. ziemlich genau $^1/_7$ der letzteren Menge übergehen, so entsprechen diesen Ameisensäuremengen $a = 1{,}25\ b$ *ccm* der Permanganatlösung im ersten Destillat und $c = {}^1/_7\ b$ *ccm* im dritten Destillat. Durch die direkte titrimetrische Bestimmung der Ameisensäure wird ihre Berücksichtigung bei der Berechnung der übrigen drei Gärungssäuren besonders einfach. Wurden nämlich zur Titration der Gesamtsäuren im ersten Destillat N_1' *ccm* 0,05 n-Natronlauge, im zweiten Destillat N_2', im dritten Destillat N_3' *ccm* verbraucht, so ist dazu weiter nichts nötig, als daß man an Stelle der Werte N_1', N_2' und N_3' die Differenzen $N_1' - a = N_1$, $N_2' - b = N_2$ und $N_3' - c = N_3$ in die vereinfachten Berechnungsgleichungen (7), (8) und (9) für Essigsäure, Buttersäure und Milchsäure[2]) einsetzt.

---

[1]) W. Lepper, Ztschrft. f. Tierernähr. u. Futtermittelkunde **1**, 187 (1938). — [2]) P. Fuchs, Ztschrft. f. Tierernähr. u. Futtermittelkunde **6**, 89 (1941).

C. Die praktische Ausführung der Säurenbestimmung.

I. Allgemeiner Analysengang.

Abgesehen von der Permanganat-Titration der Ameisensäure, die wie erwähnt im zweiten Destillat vorgenommen wird, erfolgt die Säurebestimmung im wesentlichen nach der Vorschrift von Lepper-Flieg. Vom zweiten Destillat (50 *ccm*) werden 25 *ccm* entnommen, in denen wie gewöhnlich mit 0,05 n-Natronlauge und Phenolphthalein die gesamten Säuren titriert werden; der verdoppelte Titrationswert ist $= N_2'$. Der Rest des Destillates dient zur Permanganattitration. Er wird in eine Porzellanschale übergeführt, ohne Phenolphthaleinzusatz mit der soeben gefundenen Menge 0,05 n-Natronlauge neutralisiert, danach mit etwas reinem Natriumchlorid versetzt und auf kleiner Flamme bis auf ein geringes Volumen (10 *ccm* oder weniger) eingedampft. Nach Verdünnung auf etwa 30 *ccm* fügt man zu der möglichst heißen Lösung unter Rühren vorsichtig Permanganatlösung aus der Bürette hinzu, bis die rote Farbe zunächst bestehen bleibt, und kocht kurze Zeit. Permanganatzusatz und kurzes Kochen werden so lange wiederholt, bis die rote Farbe auch bei 1—2 Minuten langem gelinden Kochen gerade bestehen bleibt. Zeigen sich größere Ameisensäuremengen und dementsprechend reichlicher MnO_2-Niederschlag, so verdünnt man weiter nach Notwendigkeit und wartet mit der Beurteilung der Farbe kurz, bis der durch das Kochen und Rühren rasch ausflockende Niederschlag von MnO_2 sich genügend abgesetzt hat. Die ganze Titration dauert bei genügender Vertrautheit mit ihr kaum 10 Min., gegenüber mehreren Stunden, welche die Bestimmung der Ameisensäure durch Reduktion von QuecksilberII-chlorid und Wägung oder Titration des entstandenen QuecksilberI-chlorids in Anspruch nimmt. Der gefundene Verbrauch an Permanganatlösung stellt nach Verdoppelung den Wert b dar, mit dem sich die Ameisensäure berechnet zu

$$\% \text{ Ameisensäure im Gärmaterial} = b.0{,}07451$$

$\left(0{,}07451 = 1{,}25.5.\frac{100}{19{,}3}.0{,}002301\right.$; der Faktor 1,25 berücksichtigt hier die bei der Entzuckerung entstehende Verdünnung des ursprünglichen wäßrigen Materialauszuges).

In dem eingangs erwähnten Beispiel wurden 1,60 *ccm* Permanganatlösung verbraucht; es ist hier also $b = 3{,}20$ *ccm*, woraus sich 0,238% Ameisensäure im Gärfutter ergeben, ferner nach oben die Werte $a = 4{,}00$ *ccm*, $c = 0{,}45$ *ccm*. Da N_1', N_2' und N_3' durch die eingangs angeführten Werte 16,2, 9,7 und 16,1 *ccm* dargestellt werden, sind in die vereinfachten Berechnungsgleichungen für Essigsäure, Buttersäure und Milchsäure einzusetzen

$$N_1 = 16{,}2 - 4{,}0 = 12{,}2 \text{ ccm}$$
$$N_2 = 9{,}7 - 3{,}2 = 6{,}5 \text{ ccm}$$
$$N_3 = 16{,}1 - 0{,}45 = 15{,}65 \text{ ccm},$$

womit dann die unter II (S. 290) angegebenen wahren Säuregehalte für das Gärfutter folgen.

Für die praktische Analyse können sehr geringe Ameisensäuremengen, etwa solche, die einem Permanganatverbrauch von nur wenigen Zehntelkubikzentimetern entsprechen, im allgemeinen natürlich vernachlässigt werden (0,1 *ccm* bei der Titration verbrauchter Permanganatlösung entspricht 0,2 *ccm* im gesamten zweiten Destillat und somit 0,015% Ameisensäure im Gärfutter). Eine besondere qualitative Vorprüfung der Destillate auf Ameisensäure erübrigt sich im Grunde, da letztere ja durch die Größe des Permanganatverbrauches angezeigt wird; man kann sie aber in einem Teil des mit 0,05 n-Natronlauge titrierten und eingedampften ersten Destillates mit $HgCl_2$-Reagens auch leicht ausführen. Eine nur spurenweise auftretende Reduktion des QuecksilberII-chlorids ist unbeachtlich, da sie von der in der Probe enthaltenen geringen Menge Phenolphthaleinlösung herrührt.

Auf die beschriebene Weise wurden in einer Anzahl von Gärfuttern die folgenden, mit einigen anderen kennzeichnenden Angaben zusammengestellten Werte des Permanganatverbrauches und Ameisensäuregehaltes gefunden.

Die Spalten 5 und 7 zeigen, daß die in ohne Ameisensäurezusatz hergestellten Gärfuttern vorhandenen Ameisensäuremengen sehr gering sind; bei mißlungener Silage können sie ohne weiteres vernachlässigt werden. Bei guten Gärfuttern sind zwar deutlich etwas größere Ameisensäuremengen festzustellen (beide Befunde stimmen mit den Beobachtungen von O. Flieg überein), jedoch sind auch diese Mengen meist noch ohne praktische Bedeutung für die Beurteilung des Materials. Der höchste gefundene Wert (0,6 *ccm* $KMnO_4$-Lösung = 0,0447% Ameisensäure) würde z. B. bei der Berechnung der übrigen Säuren einen Fehler von +0,052% Essigsäure, —0,010% Buttersäure und —0,027% Milchsäure verursachen. In Spalte 6 sind nun auch die Titrationswerte für das erste Destillat angegeben (das für die Ameisensäurebestimmung jedoch keine Verwendung findet), um zu zeigen, wie gering die nach dem Eindampfen selbst in diesem verbleibenden Mengen fremder, unter den Bedingungen der Titration oxydierbarer Stoffe sind. Bei guten Gärfuttern stehen die Titrationswerte der Spalten 6 und 5 im Durchschnitt sehr nahe im theoretischen Verhältnis 1,269:1 zueinander, ein Zeichen dafür, daß es sich bei der titrierten Substanz tatsächlich um Ameisensäure handelt. In Gärfuttern schließlich, die unter Ameisensäurezusatz hergestellt wurden, findet man diese mit Sicherheit auf, wie aus den entsprechend hohen Titrationswerten und deren im Durchschnitt auch hier nahe 1,269:1 betragendem Verhältnis für das erste und zweite Destillat hervorgeht. In Spalte 7 sind die aus den für das zweite Destillat erhaltenen $KMnO_4$-Werten durch Multiplikation mit 0,07451 sich berechnenden % Ameisensäure im Gärfutter auf-

geführt. Die Zahlen bewegen sich für jede Art von Material (ohne und mit Ameisensäurezusatz hergestelltem, gut und schlecht gelungenem) in den auch von O. Flieg gefundenen Grenzen. Ein gewisser Zusammenhang zwischen p_H-Wert, Buttersäuregehalt und Ameisensäuregehalt ist nicht zu verkennen, wenn auch manche Störungen darin vorhanden sind.

1 Nr.	2 Art des Gärfutters	3 $p_{H_{18}}$*)	4 % Buttersäure	5 ccm $KMnO_4$-Lösung 2. Dest.	6 ccm $KMnO_4$-Lösung 1. Dest.	7 % Ameisensäure
	I. Ohne Ameisensäurezusatz hergestellte Gärfutter:					
	a) schlecht geratene					
1	Wiesengras	4,56	0,026	0,15	0,30	0,011
2	Rübenblatt + Kartoffeln	4,67	0,234	0,20	0,65	0,015
3	Rübenblatt	4,70	0,989	0,15	0,40	0,011
4	Rübenblatt	4,99	1,214	0,50	0,65	0,037
5	Rübenblatt	5,08	1,025	0,30	0,50	0,022
6	Rübenblatt	5,27	1,904	0,20	0,30	0,015
	b) gut geratene					
7	Hafer	3,93	0,035	0,60	0,80	0,045
8	Unbekannt	3,99	0,000	0,60	0,70	0,045
9	Wiesengras	4,03	0,022	0,30	0,35	0,022
10	Mais + Sonnenblumen . .	4,07	0,000	0,55	0,70	0,041
11	Rübenblatt	4,15	0,506	0,60	0,80	0,045
12	Wiesengras	4,18	0,136	0,50	0,70	0,037
13	Rübenblatt	4,26	0,000	0,30	0,40	0,022
	II. Mit Ameisensäurezusatz hergestellte Gärfutter:					
	a) schlecht geratene					
14	Wiesengras	4,45	0,290	1,40	1,55	0,104
15	Wiesengras + Klee . . .	4,47	0,564	2,40	3,30	0,179
16	Hafer + Leguminosen .	4,81	0,790	1,25	1,50	0,093
17	Hülsenfruchtgemenge . .	5,17	2,038	0,40	0,65	0,030
	b) gut geratene					
18	Erbsen + Wildhafer . .	3,82	0,000	1,00	1,30	0,075
19	Hülsenfruchtgemenge . .	3,95	0,104	3,20	4,25	0,238

*) p_H-Wert bei 18° C.

II. Vereinfachung der Milchsäurebestimmung.

Die Fliegsche Milchsäurebestimmung läßt sich in zweifacher Hinsicht noch vereinfachen:

1. Im Verlaufe des üblichen Verfahrens wird der Destillierkolben zum Zwecke der Milchsäureoxydation vom Kühler des Destillationsapparates abgenommen, an einen besonders aufgestellten Rückflußkühler angeschlossen und dann wieder an den Destillierapparat zurückgebracht.

Abgesehen davon, daß diese jedesmalige Umschaltung lästig und bruchbegünstigend ist, wäre es sehr wünschenswert, die Aufstellung einer besonderen Oxydationsapparatur (bestehend aus Kühlern mit Stativen, Wasserzuleitung usw.) vor allem aus Gründen der Einfachheit sowie der Raum- und Kostenersparnis völlig vermeiden, die Oxydation also an der Destilliervorrichtung selbst vornehmen zu können. Diese Erleichterung ist in der Tat auf folgende Weise bequem durchführbar: Kurz vor Beendigung der zweiten Destillation dreht man die Flamme ab, so daß durch den noch folgenden Nachlauf die 50 *ccm*-Marke an der Vorlage erreicht wird. Inzwischen ist die Flüssigkeit im Kolben soweit abgekühlt, daß man, ohne Säureverluste befürchten zu brauchen, den Kolben öffnen und das Oxydationsgemisch zugeben kann. Nachdem die Flüssigkeit vorsichtig wieder zum Sieden gebracht worden ist, wird mit kleiner Flamme die vorgeschriebene Zeit von 5 Min. gelinde gekocht, so daß nur vereinzelte Tropfen Destillat in die zuvor entleerte Vorlage übergehen. Nach kurzer Abkühlung öffnet man den Kolben wieder, gibt zunächst das geringe Destillat (1—2 *ccm*), darauf 100 *ccm* Wasser hinein und führt die dritte Destillation wie üblich aus.

2. Zur Oxydation verwendet O. Flieg 55 *ccm* einer Chromschwefelsäurelösung, die 2,5 *g* Chromtrioxyd und 2,5 *ccm* konz. Schwefelsäure enthalten, was einer Konzentration von etwa 45,5 *g* CrO_3 und 45,5 *ccm* konz. Schwefelsäure im Liter entspricht. Sowohl das Abmessen von 55 *ccm* als auch die Herstellung der CrO_3-Lösung ist etwas unbequem, und es wäre zweckmäßiger, wenn 50 *ccm* einer Lösung zur Anwendung kämen, die 50 *g* CrO_3 und 50 *ccm* konz. Schwefelsäure im Liter enthält (also gleichfalls 2,5 *g* CrO_3 und 2,5 *ccm* konz. Schwefelsäure je Versuch). Das Volumen des Reaktionsgemisches betrüge dann bei Beginn der dritten Destillation 205 *ccm* statt wie gewöhnlich 210 *ccm*, was eine geringe Änderung der „Übergangswerte“[1]) für die Säuren zur Folge haben würde. Versuche mit Essigsäure, die hier (als Oxydationsprodukt der Milchsäure) vor allen anderen in Betracht kommt, ergaben, daß nach dieser einfacheren Arbeitsweise 1,059mal soviel Säure übergeht wie nach der ursprünglichen von O. Flieg. Ameisensäure und Buttersäure sind bei der dritten Destillation nur noch in so geringen Mengen im Gemisch zugegen, daß sie, auch wenn bei ihnen die Übergangswerte eine von der obigen etwas abweichende Veränderung erfahren würden, praktisch keinen Einfluß auf die Analyse ausüben können. Die Bestätigung hierfür ergab ein Modellversuch mit absichtlich größeren Mengen Ameisensäure und Buttersäure, nämlich entsprechend einem Gärfutter mit 0,250% Ameisensäure, 0,750% Essigsäure, 0,550% Buttersäure und 1,900% Milchsäure, bei welchem die obige Verhältniszahl zu 1,057, also innerhalb der Fehlergrenzen von gleicher Größe gefunden wurde. In der Berechnung der Milchsäure tritt durch die

[1]) P. Fuchs, diese Ztschrft. **121**, 305, 337 (1941).

Erhöhung des Säureüberganges nur eine ganz unwesentliche Änderung ein, derart, daß lediglich der in der bisherigen Berechnungsgleichung (9) für die Milchsäure[1]) bei N_3 stehende Faktor 0,154 im umgekehrten Verhältnis zu verkleinern ist, d. h. auf $\frac{0{,}154}{1{,}059} = 0{,}145$. Die Milchsäuregleichung lautet also für die vereinfachte Arbeitsweise

$$\% \text{ Milchsäure im Gärmaterial} = 0{,}0082\,N_1 - 0{,}0578\,N_2 + 0{,}145\,N_3.$$

Die Berechnungsgleichungen für Essigsäure und Buttersäure erfahren, da in ihnen der Titrationswert N_3 nicht vorkommt, keine Veränderung.

$$\% \text{ Essigsäure} = -0{,}0266\,N_1 + 0{,}1203\,N_2$$
$$\% \text{ Buttersäure} = 0{,}0538\,N_1 - 0{,}0850\,N_2$$

Werden Destillationsapparate von wesentlich anderen Dimensionen als den von W. Lepper[2]) vorgeschlagenen benutzt, so müssen sie mit bekannten Mengen der fraglichen Säuren geeicht und dann die entsprechenden speziellen Berechnungsgleichungen besonders aufgestellt werden.

Kurz zusammengefaßt läßt sich sagen, daß durch das hier beschriebene reine Titrationsverfahren ein sicherer und zugleich der zur Zeit wohl einfachste Weg zur Bestimmung von Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und Milchsäure in Gärungsmaterialien oder in ihren sonstigen Gemischen gegeben sein dürfte. Ebenso wie auf Futtermittel kann das Verfahren natürlich auch auf eingesäuerte oder gegorene Lebensmittel, auf geeignetes technisches Gärungsmaterial und ähnliches Anwendung finden.

Leipzig-Möckern, Staatliche Versuchs- und Forschungsanstalt für Tierernährung.

Über eine Rührelektrode mit Schleifkontakt.

Von

Joh. Brüggemann.

Institut für Veterinär-Physiologie der Universität Berlin.

[Eingegangen am 24. Juni 1943.]

Bei Untersuchungen, in denen u. a. kleine Chloridmengen analytisch zu bestimmen waren, mußte aus methodischen Gründen die elektrometrische Chlorbestimmung gewählt werden. Für die Durchführung der Versuche war es nötig, die geringen Cl-Mengen (etwa 100 γ Cl'), die in einem Volumen von 1—5 *ccm* vorlagen, so zu bestimmen, daß der Rührer zugleich als Meßelektrode ausgebildet war. Die dazu verwendete Konstruktion (vgl.

[1]) P. Fuchs, Ztschrft. f. Tierernähr. u. Futtermittelkunde 6, 89 (1941). — [2]) Landw. Vers.-St. 117, 113 (1933); vgl. diese Ztschrft. 110, 64 (1937).

Abb. 35) besteht aus einem 30 *cm* langen stabilen Glasrohr a von 6 *mm* Durchmesser, in das unten ein Platindraht b eingeschmolzen ist, der mit einigen Windungen um den Schaft gelegt und z. B. für die Durchführung von Halogenbestimmungen elektrolytisch versilbert wird. Im Rohr selbst ist der Platindraht mit Kupferdraht verlötet und in 18 *cm* Entfernung nach abermaligem Verlöten mit Platindraht aus dem Schaft herausgeführt. Das herausstehende Stück Platindraht wird mit einer mit dem Schaft fest durch Kitt verbundenen Messingmanschette c verlötet, die über einem kleinen Teller die eigentliche 1,5 *cm* breite Manschette d zur Stromabnahme mittels Schleifkontakts trägt. In 1 *cm* Entfernung von dem Schleifkontaktmantel ist ein weiterer Messingmantel e um das Glas gekittet, der zum Einsetzen in die Welle des Rührmotors dient. Die unterhalb der Schleifmanschette befindliche Scheibe dient zum Halten eines Rundfilters von etwa 8—10 *cm* Durchmesser, das ein Hineinfallen von Metallspuren aus der Schleifkontaktwirkung in das eigentliche Titriergefäß verhindert. Das zwischen Schleifmantel und Befestigungsmanschette liegende 1 *cm* lange Glasschaftstück kann zur besseren Fernhaltung von Kriechströmen mit einer isolierenden Schicht aus Paraffin oder Kunststoff versehen werden. Bei der Titration größerer Volumina kann man zweckmäßig den unteren Teil des Schaftes als Propeller ausbilden, um dessen Schaufeln der entsprechend länger gewählte Platindraht gelegt wird. Der Schleifabnehmer besteht aus zwei 8 *cm* langen, 1,3 *cm* breiten, federnden Neusilberblechen, die am vorderen Ende 2 *cm* lang geschlitzt sind und gut federnd an der zur Potentialabnahme dienenden Manschette schleifen. Vom anderen Ende wird die Leitung zu dem einen Pol eines geeigneten Kompensationsapparates geführt. Der Schleifabnehmer selbst ist isoliert am Rührstativ befestigt.

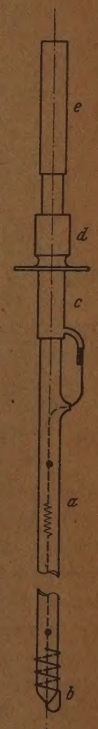

Abb. 35.

Irgendwelche durch diese Art der Stromabnahme hervorgerufenen Potentialänderungen konnten selbst bei Verwendung hochempfindlicher Galvanometer (10^{-10} Amp.) nicht beobachtet werden.

Die geschilderte Rührelektrode mit Schleifkontakt bewährte sich nicht nur für die elektrometrische Titration kleiner Chloridmengen, sondern auch ebenso für die entsprechende Säure-Basen-Titration und für p_H-Messungen. Als Ableitung zur Bezugselektrode diente ein dünnschenkliger KNO_3- bzw. KCl-Agarheber, der, durch eine Metallhülse fixiert, in das Titrationsgefäß gesenkt wurde. Entsprechende Rührelektroden mit Schleifkontakt wurden für die Antimon- und die Glaselektrode entwickelt. Während sich die beschriebene Elektrode bereits

seit über einem Jahr bestens bewährt hat, sind die Entwicklungsarbeiten über die beiden anderen Formen gegenwärtig noch nicht abgeschlossen.

Die technischen Arbeiten führte der Mechanikermeister des Institutes, Herr P. Paech aus, dem ich hierfür bestens danke.

Die Anwendung der Schneider-Destillation zur Bestimmung kleiner Arsen-Mengen.

Von

Ernst Schaaf

unter Mitarbeit von Johannes Maurer.

Aus dem Hygiene-Institut der Waffen-SS, Berlin.

[Eingegangen am 8. Juli 1943.]

Die sogenannte Schneider-Destillation[1]), die Destillation des Arsens als $AsCl_3$, wird häufig angewendet zur Abtrennung des Arsens von Begleitstoffen und nachherigen Bestimmung nach einer der bekannten Methoden. Hinsichtlich der Dauer der Destillation sind in der Literatur nicht ganz übereinstimmende Angaben zu finden. K. Hinsberg und M. Kiese[2]) destillieren 8—10 Min. lang und treiben dabei 20 *ccm* Flüssigkeit über. L. Ramberg[3]) gibt an, daß er 10 Min. lang destilliert. Indessen betont Th. v. Fellenberg[4]), daß das gesamte Arsen bereits übergegangen ist, wenn die Flüssigkeit zu destillieren beginnt. v. Fellenberg destilliert nach dem Beginn des Siedens noch 20 Sek. weiter. Ähnlich verfährt auch J. F. Reith[5]), der anfangs mit sehr kleiner Flamme erhitzt, nach Vertreiben der Luft aus dem Apparat die Flamme vergrößert und nach weiteren 40 Sek. abbricht. Nun hat bereits I. Bang[6]) betont, daß bei zu langer Destillationsdauer, d. h. bei zu starkem Eindampfen der Lösung die konzentriert werdende Schwefelsäure von dem zur Reduktion des Arsens vorliegenden EisenII-sulfat zu schwefliger Säure reduziert werden kann, die mit übergehe und die Arsenbestimmung im Destillat beeinflusse. Titriert man das im Destillat vorliegende ArsenIII-chlorid anschließend mit Kaliumbromat nach St. György[7]), so erfaßt man das gebildete Schwefeldioxyd mit und erhält bei zu langem Destillieren zu hohe Arsenwerte. Der Augenblick des Anstiegs muß abhängig sein von der jeweils vorliegenden Menge an Flüssigkeit.

---

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **14**, 250 (1875); **21**, 266 (1882). — [2]) Biochem. Ztschrft. **290**, 39 (1937); vgl. diese Ztschrft. **117**, 462 (1939). — [3]) Svensk Kem. Tidskr. **31**, 145 u. 163 (1919); vgl. diese Ztschrft. **69**, 78 (1926). — [4]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **20**, 338 (1929); vgl. diese Ztschrft. **81**, 158 (1930). — [5]) Pharm. Weekbl. **69**, 1358 (1932); vgl. diese Ztschrft. **114**, 459 (1938). — [6]) Biochem. Ztschrft. **161**, 196 (1925); vgl. diese Ztschrft. **68**, 126 (1926). — [7]) Diese Ztschrft. **32**, 415 (1893).

Wir haben die bei verschiedenen Destillationszeiten verbrauchten Mengen $KBrO_3$ bei jeweils gleichen Mengen von angewendetem Arsen in einem Koordinatensystem aufgetragen und dabei für drei verschiedene Flüssigkeitsmengen die in Abb. 36, 37 und 38 (S. 300) wiedergegebenen Kurven erhalten,

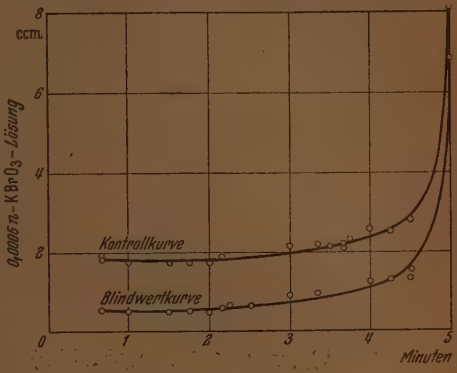

Abb. 36.

Die Kurven der Abb. 36 entstanden bei Anwendung von 3 *ccm* konz. Schwefelsäure, 5 *ccm* Wasser, 5 *ccm* konz. Salzsäure, 25 *mg* EisenII-sulfat und 0,1 *ccm* KBr-Lösung (20%ig). Bei Anwendung der doppelten Mengen entstanden die Kurven der Abb. 37. Die Kurven der Abb. 38 entstanden bei Anwendung der fünffachen Mengen. Das eingewogene Arsen war stets gleich und belief sich auf 23,4 γ. Die Blindwertkurven erfassen den Arsengehalt der Reagenzien und den Bromatverbrauch des Indikators (Methyl-

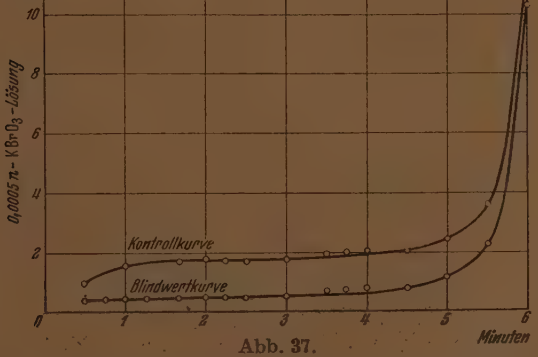

Abb. 37.

orange). Die Schwefelsäure haben wir zugefügt, weil wir die Destillation auch nach der Veraschung tierischer Organe verwenden wollten, wobei Schwefelsäure zugegen sein mußte. Die Konzentration der $KBrO_3$-Lösung war 0,0005 normal.

Die Kurven zeigen, daß das Arsen schon bald nach der Destillation übergegangen ist. Sie verlaufen von diesem Augenblick an gerade bis zum

Verschwinden des Wassers und steigen dann je nach den Konzentrationsverhältnissen mehr oder weniger rasch an. Man muß also die Destillation zu einem Zeitpunkt beenden, der für die vorliegende Wassermenge auf einem waagerechten Teil der Kurve liegt. So erklären sich die von verschiedenen Autoren geforderten verschiedenen Destillationszeiten. Es ist aus den Kurven allerdings auch zu ersehen, daß man die Destillationszeit bei Anwendung der doppelten oder fünffachen Wasser- und Säuremengen nicht auch verdoppeln oder verfünffachen kann.

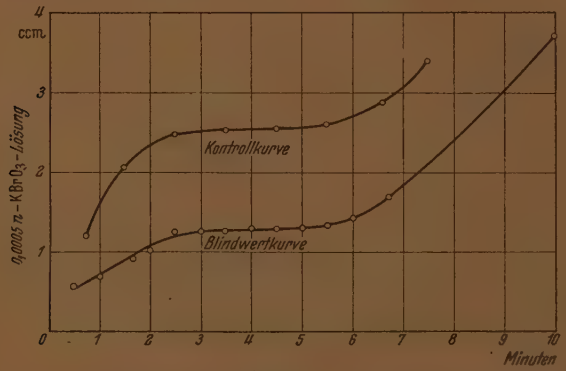

Abb. 38.

Bei der Bestimmung von 2 *mg* Arsen und Titration mit 0,01 n-$KBrO_3$-Lösung haben wir den Anstieg des Verbrauchs zu der gleichen Zeit wie in den gezeigten Kurven ermittelt. Auf eine Wiedergabe dieser Ergebnisse konnte daher verzichtet werden.

Die polarographische Schnellbestimmung von Blei, Kobalt und Mangan in Firnissen und Lacken.

Von

A. Dravnieks.

Analytisches Laboratorium der Universität Riga (Lettland).

[Eingegangen am 16. März 1943.]

Als Siccativmetalle in Firnissen und Lacken werden meist Blei, Kobalt und Mangan benutzt. Der Metallgehalt schwankt zwischen 0,01% und 0,5%, indem fast immer zwei oder auch alle drei Metalle gleichzeitig vorhanden sind. Die quantitative Bestimmung solcher kleinen Metallmengen verursacht viele Schwierigkeiten, weil man z. B. bei 0,01% Metallgehalt etwa 10 *g* Lack verarbeiten muß, um zu 1 *mg* wägbaren Metalls

zu gelangen. Die Verbrennung von 10 *g* eines Lackes ist aber eine zeitraubende und schwer zu handhabende Maßnahme; zudem ist die Bestimmung selbst bei solchen winzigen Mengen nur mit besonderen Methoden möglich. Bei der colorimetrischen Bestimmung nach M. E. D. Jarrett (1)*) genügt es schon, 1,5—2 *g* zu veraschen, doch ist auch das bei öligen Substanzen ziemlich schwer auszuführen.

Die Abtrennung der organischen Masse kann auch durch Extraktion erfolgen (2, 3, 4), doch ist dann in einigen Fällen eine besondere Vorverseifung notwendig (5).

Die Zerstörung der organischen Substanz durch konzentrierte Säuren erfordert einen großen Säureüberschuß, was mit darauf folgendem langwierigen Abrauchen verbunden ist.

Es wäre also eine Erleichterung, wenn mit Rücksicht auf die Veraschung eine genügend genaue analytische Methode zur Verfügung stünde, die mit kleineren Einwagen zu arbeiten erlauben würde. Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß solchen Erfordernissen die polarographische Methode von J. Heyrovský (9, 11) gewachsen ist. Werden z. B. 0,3 *g* Firnis, die 0,01% Co enthalten, verbrannt, so entbält die Asche 0,03 *mg* Co, welche Menge nach dem Aufnehmen in 2 *ccm* eine $0{,}25 \cdot 10^{-3}$ molare Lösung liefert. Polarographische Bestimmungen bei solchen Konzentrationen sind aber noch bequem und ohne besondere Maßnahmen ausführbar. Das Ziel der durchgeführten Untersuchung war deshalb die Ausarbeitung einer Arbeitsmethodik zur polarographischen Schnellbestimmung von Pb, Co und Mn in allen praktisch vorkommenden Kombinationen.

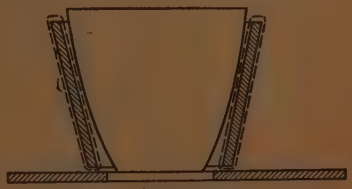

Abb. 39.
Veraschungsvorrichtung. Asbestpappe schraffiert, Widerstandsdraht gestrichelt.

Zur Zerstörung der organischen Masse wurde als schnellstes Verfahren die direkte Verbrennung in offenem Porzellantiegel (Durchmesser 4 *cm*) gewählt. Als besonders geeignete Einwage erwiesen sich 0,2—0,4 *g* des Lackes oder Firnisses. Um Absetzen von Ruß an den Tiegelwänden möglichst zu vermeiden, wurde eine provisorische Tiegelwandbeheizung benutzt (siehe Abb. 39). Die Wandbeheizung bestand aus einem breiten Asbestpappestreifen, um den in der Querrichtung ein Nichrom-Flachdraht gewickelt wurde; dann wurde der Streifen zu einem leicht konischen Zylinder so gebogen, daß der Tiegel in diesen Zylinder paßte. Der Tiegelboden hatte keine Beheizung. Die Veraschung geschieht folgendermaßen:

*) Das Literaturverzeichnis befindet sich am Schluß der Abhandlung, S. 307.

Man setzt den Tiegel mit der Substanzeinwage in den beheizbaren Zylinder, steckt in das Öl oder den Lack ein Stückchen eines zusammengewickelten aschefreien Filters ein (das wie ein Docht wirkt), schaltet die Heizung ein und zündet nach etwa 1 Min. die sich entwickelnden Dämpfe an. Um den Zutritt von Luft während der Verbrennung zu erleichtern, stellt man den Tiegel mit dem Zylinder um etwa 30° gegen die Horizontale geneigt auf. Der Widerstandsdraht wird bis zu beginnender Rotglut erhitzt.

Nach ruhigem Abbrennen, was einige Minuten dauert, ist gewöhnlich nur der obere Tiegelrand mit Ruß bedeckt. Auf dem Tiegelboden bleibt ein verkohlter Rückstand zurück. Der Tiegel wird dann auf ein Dreieck gestellt und der Rückstand unter kurzem Glühen des Tiegelbodens endgültig verascht. Der Tiegelrand bleibt trotzdem noch immer berußt. Die Erfahrung zeigte aber, daß diese Rußschicht nur Spuren von Metallen enthält und die Ergebnisse in keiner Weise stört.

Bei solcher, auch vorsichtig durchgeführten Verbrennung gehen jedoch bis 20% des vorhandenen Bleis verloren. Da die Bleibestimmung in besonderer Einwage vorgenommen wird, hilft hier eine Vermehrung der mineralischen Bestandteile durch Zugabe von 100—200 *mg* eines organischen Metallsalzes. Gut bewährten sich hier einige Tropfen von Kalkresinatlösung in Lackbenzin. Ein besonders bequemes Arbeiten erlaubte naphthensaures Kobalt (Soligenkobalt der I. G. Farbenindustrie), von dem ein kleines Stückchen (etwa 100 *mg*) völlig genügte, um etwaige Bleiverluste bis auf praktisch unbedeutende Mengen sicher herabzudrücken. Bei der Kobalt- und Manganbestimmung waren solche Kunstgriffe überflüssig, da hier keine merklichen Verluste eintraten.

Nach dem Veraschen wird der Rückstand im bedeckten Tiegel in Königswasser auf dem Wasserbad gelöst. Etwaige kleine ungelöste Rußteilchen sind belanglos. Nach Eindampfen bis zur Trockne wird der Rückstand in entsprechender polarographischer Grundlösung aufgenommen.

Die Bleibestimmung erfolgte ohne Schwierigkeiten in gesättigter Ammoniumchloridlösung mit Tylose als Maximadämpfer. Zum Polarographieren wurde ein Polarograph in der Ausführung von Dr. Nejedlý, Prag, benutzt.

Die Manganbestimmung in neutraler Grundlösung (6, 7, 8) fordert die Abtrennung von Kobalt, da beide Wellen zu nahe liegen. Die Trennung nach der Persulfatmethode (6) führte bei den vorhandenen Mikromengen infolge der notwendigen Filtrationen sowie des Waschens und Lösens zu schlecht reproduzierbaren Ergebnissen. In 2,5%iger Kaliumchloratlösung in Gegenwart von 30% Glycerin und viel Tylose ergab sich eine polarographisch brauchbare Co-Welle, doch war auch hier die Entfernung zwischen den Co- und Mn-Wellen nur bei kleinen Konzentrationen

genügend. Deshalb mußte man zur Bestimmung von Mangan auf ammoniakalische Lösung zurückzugreifen (9, 10), die zwar von M. v. Stackelberg und Mitarbeitern (6) kritisiert, von J. V. A. Novák (11) aber wieder durch Verwendung von Metol*) als Sauerstoffadsorbent rehabilitiert wurde. Beim Arbeiten mit kleinen Lösungsmengen erwies es sich als zweckmäßig, neben Metol auch die Sulfitzugabe nach H. Hohn (9) beizubehalten. Bei Anwesenheit von Blei und Kobalt bildet sich an der Manganwelle ein hartnäckiges Maximum, dessen Auslöschen nur durch Zusatz von viel Gelatine gelingt. In derselben Lösung gelingt auch die Bestimmung des Kobalts ohne besondere Schwierigkeiten.

Das Polarographieren selbst geschah in Mikrogefäßen (12) bei einer Temperatur von 25° C.

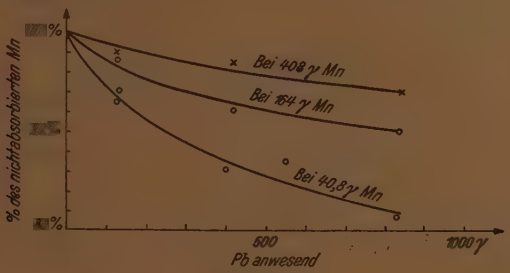

Abb. 40.

Korrekturen zur Manganbestimmung in Gegenwart von verschiedenen Bleimengen und bei verschiedenem Mangangehalt.
Gesamtlösungsmenge 2,7 *ccm* (2 *ccm* Grundlösung + 0,1 *ccm* Sulfitlösung + 0,6 *ccm* NH_3).

Beim Polarographieren von Kobalt und Mangan sind einige Minuten zum Absorbieren des Sauerstoffs durch Sulfit und Metol erforderlich. Zum Schützen der Lösung vor dem Eindiffundieren des Sauerstoffs während des Polarographierens bewährte sich ihr Überschichten im Mikrogefäß mit Butanol. Eine solche Schicht schützt auch gegen plötzliche Stromschwankungen infolge spontaner Sauerstoffkonzentrationsänderungen, die jedoch nur bei größeren Empfindlichkeiten störend wirken. Bei kleineren Empfindlichkeiten ist deshalb ein solches Überschichten zwecklos. Butanol ist die geeignete Flüssigkeit, weil sie mit Wasser schwer mischbar, jedoch leicht abwaschbar ist.

Falls bei der Mangan- und Kobaltbestimmung auch Blei anwesend ist, so fällt es nach Zugabe von Sulfit und Ammoniak zum Teil aus. Es wurde beobachtet, daß in solchen Fällen keine merkbaren Mengen Kobalt mitgerissen werden, Mangan aber jedenfalls. Aus diesem Grunde sind bei der Manganbestimmung besondere Korrekturen notwendig, die den in der Abb. 40 gezeichneten Schaulinien zu entnehmen sind. Zur Aufstellung

*) Sulfat des Methyl-paramidophenols.

der Schaulinien wurden verschiedene Manganmengen in Gegenwart steigender Bleizusätze polarographisch bestimmt. Da ein Teil des Mangans durch den Bleiniederschlag gebunden wird, so wird durch das Polarogramm nicht alles in der Analyse vorhandene Mangan erfaßt. Im Diagramm entspricht nun jede Kurve einem bestimmten Mangangehalt, aus der die Menge in Prozenten des polarographisch erfaßbaren Mangans in Gegenwart bestimmter Bleimengen abgelesen werden kann. Die Korrekturen ermöglichen es, den wirklichen Mangangehalt genügend genau zu berechnen; die Korrekturwerte sind innerhalb $\pm 2\%$ reproduzierbar.

Die zweckmäßigste Arbeitsweise ist folgende:

Bleibestimmung. Die Grundlösung hat folgende Zusammensetzung:

Gesättigte Ammoniumchloridlösung	450 *ccm*,
2%ige Tyloselösung	50 *ccm*.

Der vorbereitete Rückstand wird im Tiegel mit 2 *ccm* Grundlösung aufgenommen und nach dem Überführen ins Mikrogefäß mit 0,2 bis 0,7 Volt polarographiert.

Kobalt- und Manganbestimmung. Die Zusammensetzung der Grundlösung ist folgende:

Gelatine	1 *g*,
Salzsäure konz.	4 *ccm*,
Metol	0,4 *g*,
Wasser	bis 100 *ccm*.

Bei längerem Aufbewahren dieser Lösung (über 1 Woche) verliert die Gelatine allmählich ihre maximadämpfenden Eigenschaften.

Der Rückstand im Tiegel wird mit 2 *ccm* Grundlösung aufgenommen. Falls viel Blei anwesend ist, muß man besonders gut umrühren, um den Rückstand völlig in Lösung zu bringen. Dann werden 2 Tropfen frisch gesättigter Natriumsulfitlösung und 0,6 *ccm* konz. Ammoniak zugesetzt. Nachdem im Verlauf einiger Minuten der Sauerstoff durch Sulfit und Metol absorbiert worden ist, wird ein Teil der Lösung im Mikrogefäß polarographiert. Die Bestimmung von Kobalt erfolgt zwischen 0,7 und 1,3 Volt, die von Mangan zwischen 1,25 und 1,6 Volt.

Einige Polarogramme sind in der Abb. 41 (S. 305) wiedergegeben.

Auswertung. In den Polarogrammen werden die Wellenhöhen nach der Schnittpunktmethode gemessen, indem der vertikale Abstand zwischen den Schnittpunkten nach Umrechnung auf volle Empfindlichkeit zur Auswertung kommt. Zur Kalibrierung wurden die Stufenhöhen entsprechender Metallchloride, die in der Grundlösung gelöst wurden, bestimmt. Die Menge der Chloride wurde durch Abmessen bestimmter Volumina der Standard-Acetatlösungen und deren Eindampfen in Tiegeln

nach Hinzufügen einiger Tropfen Salzsäure festgelegt. Aus den auf diese Weise erhaltenen Polarogrammen läßt sich der Quotient

$$\frac{mm \text{ der vollen Wellenhöhe}}{\gamma \text{ des Metalls im Tiegel}}$$

berechnen.

Da dieser Quotient in dem berücksichtigten Konzentrationsbereich sich anscheinend als konzentrationsunabhängig erwies, wurden zur Auswertung der Analysendaten die Mittelwerte mehrerer Eichungen (bei verschiedenen Metallmengen) verwendet.

Zur Bestimmung von Mangan in Gegenwart von Blei wurden außerdem noch die oben erwähnten Korrekturdiagramme benutzt. Da bei der Veraschung erfahrungsgemäß bis zu 20% des Bleis verloren gehen, so

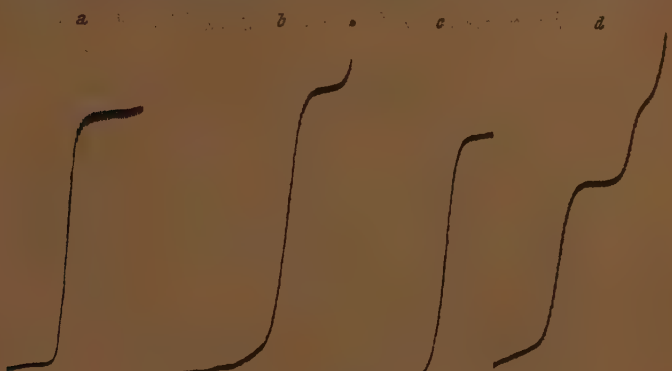

Abb. 41.

a = 1390 γ Pb; Mn und Co anwesend, Empfindlichkeit 1:100.
b = 230 γ Co; anwesend 560 γ Pb und 250 γ Mn, Empfindlichkeit 1:50.
c = 816 γ Mn, Empfindlichkeit 1:200.
d = I. Welle 46,3 γ Co; II. Welle 20,4 γ Mn; anwesend 140 γ Pb. Empfindlichkeit 1:15.
Die Menge der Grundlösung betrug 2 *ccm* bei der Pb-, 2,7 *ccm* bei der Co- und Mn-Bestimmung.

wurde der bei Manganbestimmung anwesende Bleigehalt zu 80% der vor dem Verbrennen vorhandenen Bleimenge angenommen. Dieser vor dem Verbrennen vorhandene Bleigehalt läßt sich deshalb nach der Bleibestimmung ausrechnen, da ja diese in einer besonderen Einwage vorgenommen wird. Eine solche Korrektionsart ist gerechtfertigt, weil dieser Fehler nicht größer ausfällt als der Fehler der ganzen Methode.

Zur Prüfung der gesamten Methode wurden Firnisse und Lacke mit bestimmten Metallgehalten hergestellt und polarographisch analysiert. Als Ausgangsmaterialien wurden die Blei-, Kobalt- und Manganacetate gewählt. Der Metallgehalt dieser Acetate ist vorher gravimetrisch bestimmt worden. Die Acetate wurden dann einerseits zur Bereitung der

Zoologisches Institut

Eichlösungen, anderseits, nach Auflösen in Kolophonium und Verdünnen mit Lackbenzin, zur Bereitung der entsprechenden Siccative verwendet. Durch Mischen der Siccative mit Leinöl und dgl. ließen sich verschiedene Firnisse und Lacke herstellen, die dann zur Analyse gelangten.

Einige Analysenergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefaßt.

Präparat	Metall	Vorhandener Metallgehalt %	Gefunden %
Firnis I	Blei	0,281	0,273
	Mangan	0,111	0,115
	Kobalt	0,060	0,061
Lack I	Blei	0,049	0,053
	Mangan	0,019	0,021
	Kobalt	0,0415	0,043
Kobaltfirnis	Kobalt	0,0955	0,091
Bleiresinat im Leinöl	Blei	0,334	0,325

Die Tabelle zeigt, daß die Übereinstimmung genügend ist. Die Unterschiede fallen durchschnittlich nicht höher als $\pm 5\%$ aus und überschreiten nur in einigen Fällen (bei besonders kleinen Metallgehalten) diese Grenzen; zieht man jedoch den geringen Prozentgehalt in Betracht, so ist auch hier die Genauigkeit zum Charakterisieren des Metallgehaltes vollkommen ausreichend.

Falls der Kobaltgehalt im Vergleich zum Mangangehalt groß ist, so ist die Manganwelle infolge der hohen vorhergehenden Co-Welle weniger genau meßbar; jedoch konnte auch hier bei den praktisch noch vorkommenden Verhältnissen Co:Mn wie 3:1 keine merkbare Einbuße an der Genauigkeit der Manganbestimmung wahrgenommen werden.

Falls die Eichkurven und Quotienten vorliegen, ist die ganze Analyse einschließlich der Bestimmungen der drei Elemente in 1,5—2 Stdn. bequem ausführbar, vorausgesetzt, daß das Trocknen der Polarogramme auf dem Glanztrockner nach nur kurzem Abspülen erfolgt.

Zusammenfassung.

Es wird eine polarographische Schnellbestimmung von Blei, Kobalt und Mangan in Firnissen und Lacken beschrieben. Bei Metallgehalten zwischen 0,01 und 0,5% ist es notwendig, zwei Einwagen von je 0,2—0,4 *g* der Substanz zu veraschen; zur Veraschung wird eine einfache Vorrichtung zur Beheizung der Tiegelwände empfohlen. In einer Einwage wird nach dem Auflösen der Asche und dem Eindampfen das Blei in Ammoniumchloridlösung in Gegenwart von Tylose bestimmt. In der zweiten Ein-

wage erfolgt die polarographische Bestimmung des Kobalts und Mangans in ammoniakalischer Lösung unter Zusatz von Metol, Natriumsulfit und viel Gelatine. Bei der Bestimmung von Mangan in Anwesenheit von Blei sind besondere Korrekturen zu berücksichtigen. Die gesamte Analyse dauert bis zu 2 Stdn. und liefert gut übereinstimmende Resultate.

Riga, im Februar 1943.

Literatur.

1. M. E. D. Jarrett, Journ. Oil Colour Chemists Assoc. **28**, 29 (1940); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 3583 (1940).
2. H. Fresenius und A. Schattenfroh, diese Ztschrft. **34**, 381 (1895).
3. R. Hefelmann, Ztschrft. f. öffentl. Chem. **7**, 200, 202 (1901); vgl. diese Ztschrft. **42**, 655 (1903).
4. B. Glassmann und K. Pompar, diese Ztschrft. **106**, 273 (1936).
5. C. P. A. Kappelmeier, Verfkroniek **8**, 22 (1935); vgl. diese Ztschrft. **105**, 318 (1936).
6. M. v. Stackelberg, P. Klinger, W. Koch und E. Krath, Techn. Mitt. Krupp **2**, 59 (1939); vgl. diese Ztschrft. **123**, 354 (1942).
7. E. Hamamoto, Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **6**, 325 (1934); vgl. diese Ztschrft. **107**, 133 (1936). — Siehe auch J. Heyrovský, Polarographie, S. 306 (1941).
8. M. Straumanis und A. Dravnieks, diese Ztschrft. **120**, 168 (1940).
9. H. Hohn, Chemische Analysen mit dem Polarographen, S. 37 (1937).
10. K. Schwarz, diese Ztschrft. **115**, 161 (1938/39).
11. J. Heyrovský, Polarographie, S. 309 (1941).
12. A. Dravnieks und M. Straumanis, diese Ztschrft. **124**, 31 (1942).

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

K. Fresenius.

Wärmemessung. Eine Vorrichtung zur automatischen Registrierung von bei lang andauernden Prozessen entwickelter Wärme beschreiben W. Świetoslawski und J. Pomorski[1]). Die Vorrichtung registriert automatisch photographisch alle zur Berechnung der Wärmetönung lang andauernder Reaktionen bei Anwendung eines Strömungscalorimeters als Meßapparat nötigen Größen (Durchflußmenge des Wassers, Temperaturdifferenz des Wassers bei Ein- und Austritt, Zeitdifferenz). Als Beispiel wird die Abbindewärme des Zements ermittelt.

Ein Diphenyläthercalorimeter beschreibt T. Holmberg[2]). Diphenyläther, der leicht zu reinigen ist, gestattet eine Verwendung im Schmelzcalorimeter bei 27° C durch direkte Messung der Volumänderung

[1]) Ann. Acad. Sci. techn. Warschau **4**, 173 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 1817 (1938). — [2]) Soc. Sci. fenn. Comment. physic.-math. **9**, Nr. 17 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 4210 (1938).

beim Schmelzen. Die Calorimeterkonstante, d. h. die Volumänderung je Calorie beim Übergang vom festen in den flüssigen Zustand, wurde experimentell in einer abgeänderten Form des Bunsenschen Eiscalorimeters zu 3,60 *cmm* = 0,0488 *g* Hg bestimmt. Ein weiteres Calorimeter und eine Vorrichtung zur einwandfreien Füllung des Calorimeters mit reinen Stoffen durch Vakuumdestillation werden im Original beschrieben.

Ein automatisches Calorimeter von dauernder Wirksamkeit beschreibt D. Ch. Awdalian[1]), besonders für langsam verlaufende Reaktionen, bei denen die Ausschläge eines Spiegelgalvanometers auf photographischem Wege registriert werden; die Beziehungen zwischen der Höhe der Quecksilbersäule in der dem Calorimeter angeschlossenen Capillare bzw. der Widerstandsänderung des in der Capillare verlaufenden Platindrahtes und der Wärmeentwicklung im Calorimeter wird mit Hilfe einer Reaktion von bekannter Wärmetönung, z. B. der Neutralisation von Salzsäure mit Natronlauge, ermittelt. Die adiabatische Ausdehnung wird durch Widerstandsregulierung automatisch gestaltet.

Ein Calorimeter für tiefe Temperaturen und seine Anwendung auf die Wärmekapazität und Entropie von Thallium von 14 bis 300° Kelvin bespricht J. F. G. Hicks jun.[2]) im Rahmen seiner Forschungen über tiefe Temperaturen. Das Calorimeter besteht aus einem 0,2 *mm* dicken Kupferzylinder von 10 *cm* Länge, 4 *cm* Durchmesser und 95 *ccm* Inhalt. Ein innerer koaxialer Kupferzylinder von 1 *mm* Wandstärke und 1,3 *cm* Durchmesser enthält noch ein besonderes Gefäß R 197, das durch Hahnfett in dem Zylinder festgekittet ist. Die ineinandergeschobenen Kupferrohre, aus denen das Innere des Calorimeters hergestellt ist, und das Gehäuse von R 197 sind sorgfältig poliert und gut ineinander eingepaßt. Weitere Einzelheiten sind dem Original zu entnehmen. **K. Fresenius.**

Siedepunkt. Schmelzpunkt, Gefrierpunkt. Eine Schwefelsiedepunktsapparatur mit innerer elektrischer Heizung beschreibt C. R. Barber[3]), in der der Schwefelsiedepunkt unter Atmosphärendruck eingestellt wird, wie er z. B. zur Eichung von Thermoelementen Verwendung finden kann. Der Apparat ist ganz aus Pyrexglas hergestellt und enthält einen Platinheizkörper, der völlig in den Schwefel eingebettet ist. Die Platinstromzuführungen sind unterhalb der Schwefeloberfläche direkt in das Pyrexrohr eingeschmolzen. Durch diese Anordnung wird die Gefahr eines Zerbrechens des Schmelzgefäßes beim Wiederaufschmelzen des Schwefels vermieden. Der Siedepunkt des Schwefels war auf 0,1° C reproduzierbar.

Über einen elektrisch geheizten Schmelzpunktapparat für korrigierte Schmelzpunkte in einem Temperaturbereich von 20—400° C berichten G. Kubiczek und A. Schrecker[4]). Mittels eines

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **10**, 215 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 4365 (1937). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **60**, 1000 (1938). — [3]) Journ. sci. Instruments **14**, 227 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3781 (1937). — [4]) Chem. Fabrik **12**, 54 (1939).

Steckkontaktes wird eine Heizspirale, die um ein Jenaer Bombenrohr von 20 *mm* äußerem Durchmesser gewickelt und von einem zweiten Jenaer Bombenrohr von 30 *mm* äußerem Durchmesser umgeben ist, geheizt und die Temperatur durch einen im Original genau beschriebenen Widerstand eingestellt. Das innere Bombenrohr ist 480 *mm* lang, unten zugeschmolzen und trägt 40 *mm* vom unteren und 30 *mm* vom oberen Ende je drei kleine Glashäkchen als Führung im Außenrohr; zwei parallel der Längsachse verlaufende Asbestauflagen sichern die Lage der maschinell aufzuwickelnden Heizspirale, deren Enden an den erwähnten Glashäkchen Halt finden. Die Rückleitung vom oberen Ende der Spirale nach unten liegt, durch Steatitperlen isoliert, in dem Zwischenraum zwischen äußerem und innerem Rohr. Das Außenrohr ist 560 *mm* lang und unten offen. Die Abmessungen der Rohre sind so lang gewählt, daß selbst von einem Thermometer von 500° C sich die Quecksilberkugel noch mindestens 100 *mm* oberhalb der Deckplatte befindet und die Schmelzpunktcapillare etwa 110 *mm* oberhalb der ersten Heizdrahtwicklung liegt. Durch die beiden Glasrohre hindurch lassen sich der Thermometerstand und der Schmelzvorgang leicht und eindeutig beobachten.

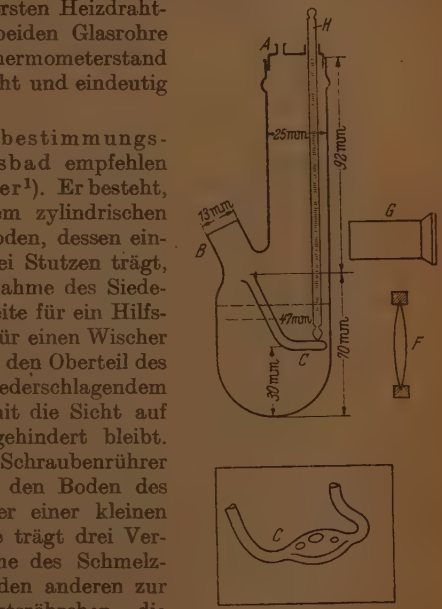

Abb. 42.

Einen Schmelzpunktbestimmungsapparat mit Flüssigkeitsbad empfehlen E. C. Wagner und J. F. Meyer[1]). Er besteht, wie Abb. 42 zeigt, aus einem zylindrischen Gefäß mit abgerundetem Boden, dessen eingeschliffener Deckel bei A drei Stutzen trägt, von denen der eine zur Aufnahme des Siedepunktsthermometers, der zweite für ein Hilfsthermometer und der dritte für einen Wischer bestimmt ist, der dazu dient, den Oberteil des Apparates innen von sich niederschlagendem Kondensat freizuhalten, damit die Sicht auf die Thermometerteilung ungehindert bleibt. Durch den Stutzen B wird ein Schraubenrührer eingeführt, der bis fast auf den Boden des Gefäßes reicht, gerade unter einer kleinen gläsernen Plattform C. Diese trägt drei Vertiefungen, eine zur Aufnahme des Schmelzpunktsthermometers, die beiden anderen zur Aufnahme der Schmelzpunktsröhrchen, die durch zwei im Oberteil des Kolbens angebrachte Stutzen so eingeführt werden, daß ihre Enden nahe bei der Thermometerkugel und gut sichtbar stehen, so daß die Beobachtung des Schmelzpunktes ungehindert erfolgen kann. Eine einfache Linse F zur Beobachtung der Schmelzpunktsröhrchen und eine an einem Stativ verschiebbare zusammengesetzte Lupe G gestatten die genaue Ablesung

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 584 (1938).

des Thermometers H, das dem Modell Anschütz entspricht und völlig in den Dampfraum eingesenkt ist.

Über einen Apparat für Gefrierpunktsbestimmungen berichten D. Quiggle, C. O. Tongberg und E. M. Fry[1]). Er besteht aus drei konzentrischen Messingröhren, die zu einem gemeinsamen Messingoberteil zusammengelötet sind. Das innerste Rohr nimmt die Substanz auf. An der Außenseite des inneren Rohres und an der Innenseite des mittleren Rohres sind zwei Sätze von einander gegenüberliegenden, mit Asbest isolierten Kupfer-Konstantan-Thermopaaren angebracht, um die Temperaturdifferenzen zwischen diesen beiden Oberflächen zu bestimmen. Der eine Satz dieser Thermopaare führt zu einem Potentiometer, der andere Satz zu einer photoelektrischen Zelle als Kontrollvorrichtung zum Einhalten der gewünschten Temperaturdifferenz. Diese ganze Einheit der drei Röhren sitzt in einem versilberten Dewargefäß. Weitere Einzelheiten sind im Original einzusehen. K. Fresenius.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

A. Eichler.

Stahl und Eisen. Zur Bestimmung des Restgehaltes an Chrom in Stahl fällen A. E. Pavlish und J. D. Sullivan[2]) die Lösung von 10 *g* Stahl in 10%iger Schwefelsäure mit 8%iger Natriumbicarbonatlösung in geringem Überschuß und lösen den entstandenen Niederschlag wieder in Schwefelsäure. Nach dem Abrauchen bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen und dem Aufnehmen mit 300 *ccm* Wasser werden 5 *ccm* Phosphorsäure zugegeben. Das Chrom wird nach Zusatz von 10 *ccm* 0,25%iger Silbernitratlösung mit 10 *ccm* frisch bereiteter 15%iger Ammoniumpersulfatlösung oxydiert. Dann gibt man 5 *ccm* im Verhältnis von 1:3 verdünnte Salzsäure zu, kocht noch 15 Min. und setzt 10 *ccm* Schwefelsäure-Mangansulfat-Phosphorsäure-Mischung zu sowie 3 Tropfen o-Phenanthrolinlösung (Ferroïn). Es folgt ein reichlicher Zusatz von eingestellter EisenII-sulfatlösung, deren Überschuß dann mit Kaliumpermanganat zurücktitriert wird. Die Methode liefert nach Angabe der Verfasser sehr genaue Resultate.

Ein diesem fast völlig gleiches Verfahren schlägt Ju. I. Ussatenko[3]) zur Chrombestimmung in Chromit und Ferrochrom vor. Beide Substanzen werden dabei in einer Mischung von Phosphorsäure und Schwefelsäure gelöst; die mit Wasser verdünnte Lösung wird ganz ähnlich der eben beschriebenen Methode weiterbehandelt: die Bestimmung erfolgt ebenfalls durch Titration des Überschusses an zugesetzter EisenII-sulfatlösung.

---

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 579 (1937). — [2]) Iron Age **143**, Nr. 17, 38 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 913 (1939). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **7**, 532 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 2463 (1939).

Auch der von M. W. Babajew[1]) gemachte Vorschlag zur Bestimmung von Chrom und Silicium in Ferrochrom beruht bezüglich der Chrombestimmung auf demselben Verfahren. Die Probe von 0,2 *g* wird in im Verhältnis von 1:3 verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit etwas Salpetersäure oxydiert und die Kieselsäure durch Eindampfen und Abrauchen bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen wiederholt abgeschieden. Im Filtrat wird das Chrom mit Ammoniumpersulfat in Gegenwart von Silbernitrat oxydiert und mit Ferrosulfat und Kaliumpermanganat titriert.

Einen neuartigen Vorschlag zur Bestimmung des Chroms in Stählen, Legierungen und Chromeisenstein macht W. Dietz[2]), indem er von der Flüchtigkeit des Chromylchlorids im Chlorwasserstoffstrom Gebrauch macht. Die Destillierbarkeit des Chromylchlorids mit seinem relativ niedrigen Siedepunkt von 117° ist zwar bekannt, wurde jedoch noch nicht zum Zweck der Bestimmung des Chroms selbst herangezogen. Die vom Verfasser angegebene Methode ist auf alle, auch kompliziert zusammengesetzte Stähle und andere Legierungen anwendbar, desgleichen auch auf Ferrochrom und Chromeisenstein. Die Methode wurde vom Verfasser so ausgearbeitet, daß alle Störungen, etwa durch andere Elemente oder durch Bildung störender Niederschläge in größerer Menge, ausgeschaltet sind. Die Oxydation des dreiwertigen zum sechswertigen Chrom wird in siedender 72%iger Überchlorsäure vom Siedepunkt 203° vorgenommen. Schwefelsäure wird beim Aufschluß vermieden, da sie mit Chrom und Eisen bei Siedetemperatur schwerlösliche Sulfate bildet. Ein Zusatz von Phosphorsäure, der Wolframsäure und Molybdänsäure in Lösung hält, hat sich jedoch auch bei Abwesenheit dieser beiden als günstig erwiesen. Von den in chromhaltigen Substanzen zu erwartenden Begleitelementen geht bei der Destillation nur etwas Mangan mit über, ohne daß dies aber zu Störungen Anlaß gibt. Aus der Reihe der eigentlichen Bestimmungsmöglichkeiten für das Chrom im Destillat wird als geeignetste die jodometrische Titration nach alkalischer Oxydation mit Natriumsuperoxyd genannt. Zur Ausführung der Destillation wird eine Apparatur angegeben, die im wesentlichen aus einem mit dem spitzen Ende nach unten zeigenden birnenförmigen Kolben von 100 oder 150 *ccm* Inhalt und einem mit diesem durch Schliff verbundenen Péligotrohr besteht, dessen drei Kugeln einen Fassungsraum von je 100 *ccm* haben. Die Schliffe müssen so angebracht sein, daß das Ableitungsrohr des Lösungskolbens in das Aufnahmerohr des Péligotrohres hineinragt, damit sich im Schliff kein Destillat festsetzen kann. Das Ableitungsrohr muß so weit sein (etwa 9 *mm*), daß die Analysenproben dadurch gut eingebracht werden können. In den Lösungskolben ist ein bis dicht an dessen Boden reichendes Einleitungsrohr eingeschmolzen, das an seinem oberen Ende einen Innenschliff hat, in den ein Rohr mit kugeliger Erweiterung eingesetzt wird (Tropfgefäß). In die kugelige Erweiterung ragt die Spitze eines Glashahnes hinein, der oben das

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **7**, 601 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 2463 (1939). — [2]) Angew. Chem. **53**, 409 (1940); siehe auch ebenda **50**, 910 (1937).

Aufnahmegefäß für die Säure trägt. Seitlich an der besagten kugeligen Erweiterung des Tropfgefäßes ist ein Rohr für den Lufteintritt angebracht. Zum Auffangen nicht kondensierter Chromylchloriddämpfe ist an das Ende des Péligotrohres mittels Schliffs ein mit Glasperlen gefülltes Rohr aufgesetzt. Weitere Einzelheiten sind aus der Originalarbeit ersichtlich. Zum Lösen der Substanz, die nicht mehr als 2 *g* betragen und ungefähr 25 *mg* Chrom enthalten soll, wird je nach deren Art verschieden vorgegangen, während die Destillation in allen Fällen in gleicher Weise vor sich geht. Stahlspäne oder grob zerkleinertes Ferrochrom werden durch das Ableitungsrohr in den Lösungskolben eingebracht. Durch das Einleitungsrohr läßt man aus der Tropfvorrichtung 10 *ccm* 84%ige Phosphorsäure (D 1,3) zufließen. Ferrochrom löst sich beim Erwärmen in der Phosphorsäure, für Stahl läßt man noch 10 *ccm* 60%ige Überchlorsäure zufließen. Das Auflösen geschieht bei angeschlossenem Aspirator in einem schwachen Luftstrom, der eben genügt, um Siedeverzug und ein Zurücksteigen des Kolbeninhalts in das Einleitungsrohr zu verhindern. Nach vollständigem Lösen der Probe gibt man noch 10 *ccm* der Überchlorsäure zu und erhitzt weiter, bis die Temperatur auf 200° gestiegen (ein kleines Thermometer kann in das Einleitungsrohr eingebracht werden) oder die Farbe der Chromsäure oder des Permanganats aufgetreten ist. Um sicher zu gehen, kann man durch das Tropfgefäß einige Tropfen konz. Salzsäure geben, die bei bereits eingetretener Oxydation starke Chromylchloriddämpfe entstehen lassen. Der gepulvert anzuwendende Chromeisenstein wird in einem kleinen dünnwandigen Glaseimer von 15 *mm* Länge und 5 *mm* Weite eingebracht. Vor dem Einbringen ist der Kolben mit 5 *ccm* Phosphorsäure und 5 *ccm* Überchlorsäure der angegebenen Konzentration zu beschicken und so lange zu erhitzen, bis der größte Teil des Wassers abdestilliert ist und die Überchlorsäure sich unter Bläschenbildung zu zersetzen beginnt. Dieses Säuregemisch läßt man dann abkühlen, bevor die Chromeisensteinprobe zugegeben wird. Sie löst sich in der Säure innerhalb weniger Minuten auf. Man erhitzt über kleiner Flamme zum leichten Sieden und läßt dabei bis zum Aufhören der Gasentwicklung, wonach die Substanz gelöst ist und die Lösung eine rein grüne Farbe angenommen hat. Nach einigem Abkühlen läßt man 20 *ccm* 60%ige Überchlorsäure zufließen und beginnt die Destillation. Bei dieser soll die Überchlorsäure ruhig sieden, die Salzsäure in einer Menge von 8—10 Tropfen in der Minute bei einem Tropfendurchmesser von etwa 3 *mm* zufließen, so daß die Reduktion der Chromsäure nur langsam erfolgt. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis das Kondensat an der Übergangsstelle vom Kolben zum Péligotrohr farblos geworden ist. Dann unterbricht man den Salzsäurezufluß und läßt einige Minuten stärker sieden. Bei erneutem Zutropfen von Salzsäure muß, wenn alles Chrom aus dem Kolben übergetrieben ist, das Destillat farblos bleiben. Im allgemeinen ist mit einer Destillationsdauer von etwa ½ Stde. zu rechnen, während die Hauptmenge des Chroms in etwa 5 Min. übergeht. Das Kondensat wird in einen 500 *ccm*-Kjeldahlkolben übergespült und auf etwa 200 *ccm* verdünnt. Zur Verjagung des Chlors wird 10 Min. unter Verwendung eines Siedestabes zum Sieden erhitzt und darauf

gut abgekühlt. Um die Schwierigkeiten der Oxydation von ausgefälltem Chromhydroxyd und der schweren Zersetzbarkeit geringer Restmengen von Wasserstoffsuperoxyd zu vermeiden, geht der Verfasser bei der weiteren Überführung des Destillates in die für die jodometrische Titration geeignete Beschaffenheit folgendermaßen vor. Die gut abgekühlte Lösung wird mit so viel 30%iger Natronlauge versetzt, daß ein Farbumschlag noch nicht eintritt. Dann wird wieder gut gekühlt und ziemlich schnell weiter Natronlauge bis zu einem Überschuß von 5—10 *ccm* zugegeben, wodurch eine klare Chromat-Chromit-Lösung entsteht. Wenn bei der ersten Natronlaugezugabe, also bei der annähernden Neutralisation, schon zu viel Natronlauge zugegeben worden ist, so ist der entstandene Niederschlag wieder durch Zugabe von einigen Tropfen Salzsäure zu lösen und wieder gut abzukühlen. Das bei nicht zu hoher Temperatur gefällte Chromhydroxyd löst sich in Säure leicht wieder auf. Die klare, alkalische Chromat-Chromitlösung wird mit etwa ½ *g* Natriumsuperoxyd versetzt und zunächst gelinde, dann stärker bis zum Sieden erhitzt. Man läßt 1 Min. sieden, gibt eine Lösung von 1 *g* KJ in etwa 5 *ccm* Wasser hinzu und läßt unter Verwendung eines Siedestabes weitere 10 Min. sieden. Dann wird gut abgekühlt, vorsichtig unter Vermeidung einer stärkeren Erwärmung mit 25 *ccm* im Verhältnis von 1:1 verdünnter Salzsäure angesäuert und auf 200 *ccm* verdünnt. Die Titration erfolgt in der üblichen Weise mit 0,04 n-Natriumthiosulfatlösung. Die Übereinstimmung der nach dieser Destillationsmethode gefundenen Werte mit den nach anderen Verfahren ermittelten ist sowohl bei Stählen als auch bei Ferrochrom und Chromeisenstein recht gut. Die Abweichungen betragen bei Chromgehalten bis 5% etwa 0,00—0,04%, bei höheren Gehalten bis zu 71% im Höchstfall 0,3%, meistens weniger, oder die Befunde sind identisch.

Einen umfangreichen Bericht über eingehende Untersuchungen zur Bestimmung des Molybdäns im Stahl erstattet P. Klinger[1]). Diese Untersuchungen wurden durch den Unterausschuß des Chemikerausschusses für die Untersuchung von Sonderstählen des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute bereits im Jahre 1930 begonnen und befassen sich mit allen einigermaßen brauchbaren Methoden der Molybdänbestimmung. Es wurden also sowohl die verschiedenen gewichtsanalytischen, als auch die maßanalytischen und colorimetrischen Verfahren nachgeprüft; auch die potentiometrischen Methoden wurden mit untersucht. Über den Inhalt der für den Stahlanalytiker sehr wertvollen Arbeit gibt folgende Übersicht Aufschluß, die der Verfasser an die Spitze seiner Einzelausführungen stellt.

I. Gewichtsanalytische Verfahren.
Fällung mit Schwefelwasserstoff (mit und ohne Druckflasche) als Sulfid
A. in saurer Lösung,
B. in ammoniakalischer Sulfosalzlösung und Ansäuern.
Endbestimmung durch
a) Glühen zu Trioxyd,

[1]) Arch. f. Eisenhüttenwesen 14, 157 (1940/41).

b) Glühen im Wasserstoffstrom zu Disulfid,
c) Umfällen als Bleimolybdat.
C. Erste Fällung in saurer, zweite Fällung in alkalischer Lösung (kombiniertes sauer-alkalisches Verfahren).
II. Maßanalytische Verfahren.
A. Titration mit Kaliumpermanganat
a) nach Extraktion mit Natronlauge, Titration nach Reduktion mit Zink im offenen Glas,
b) nach Fällung mit Schwefelwasserstoff, Titration nach Reduktion mit Zink im offenen Glas,
c) nach Fällung mit Schwefelwasserstoff, Titration nach Reduktion mit Zink im Jonesreduktor,
d) nach Fällung mit Schwefelwasserstoff, Titration nach Reduktion mit Zinkamalgam.
B. Titration mit Eisenchlorid nach Reduktion mit Titantrichlorid.
C. Titration mit Methylenblau nach Reduktion mit Zink im offenen Glas.
III. Colorimetrische Verfahren.
A. Farbreaktion mit Kaliumrhodanid bei Reduktion mit ZinnII-chlorid
a) nach Extraktion mit Äther,
b) nach Extraktion mit Natronlauge.
B. Farbreaktion mit Phenylhydrazin.
C. Farbreaktion mit Kaliumxanthogenat.

Außerdem werden auch die auf oxydimetrischen und reduktometrischen Methoden beruhenden potentiometrischen Verfahren besprochen sowie die sich an die colorimetrischen anlehnenden photometrischen Verfahren. Auf die in neuerer Zeit bekannt gewordenen spektralanalytischen, polarographischen und polarometrischen Methoden wird hingewiesen. Außer den direkten Bestimmungsmethoden für das Molybdän wird auch der Einfluß der Begleitelemente Kupfer, Wolfram, Vanadin, Chrom, Nickel, Kobalt und Zinn untersucht. Die Zusammenfassung der wesentlichsten Resultate ergibt folgendes: Bei der Fällung des Molybdäns mit Schwefelwasserstoff bietet das Arbeiten mit einer Druckflasche größere Sicherheit, ist aber nicht unbedingt erforderlich. Die Fällung mit Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung mit anschließender Bestimmung als Trioxyd und das Bleimolybdatverfahren nach der Fällung als Trisulfid sind die besten der gewichtsanalytischen Verfahren. Unter den Titrationsverfahren eignet sich das mit Kaliumpermanganat am besten, während die Titration mit Eisenchlorid und Methylenblau weniger befriedigt. Auch die colorimetrischen Verfahren mit Kaliumrhodanid und ZinnII-chlorid oder mit Phenylhydrazin zeigten gute Resultate, während das Xanthogenatverfahren unsichere Ergebnisse lieferte. Von den angegebenen Begleitelementen stört Kupfer beim gravimetrischen Bleimolybdatverfahren nicht, wohl aber bei den übrigen gewichtsanalytischen Methoden; diese wurden deshalb entsprechend geändert. Bei der Fällung in alkalischer Lösung können auch andere Begleitelemente störend wirken. Die potentiometrischen Verfahren lieferten gute Resultate, nur muß bei dem reduktometrischen mit

Zinn II-chlorid mit großer Sorgfalt gearbeitet werden. Die photometrischen Methoden werden besonders für Schnellbestimmungen empfohlen.

Zu der colorimetrischen Bestimmung des Molybdäns mittels Kaliumrhodanids, bei der durch Zinn II-chlorid reduziert wird, bemerken A. L. Dawydow und W. F. Malzew[1]), daß die Reaktion in 2—3 n-saurer Lösung von der Temperatur unabhängig ist. Die für die Reduktion großer Eisenmengen erforderliche höhere Konzentration an Zinn II-chlorid stört nach den Beobachtungen der Verfasser die Reaktion.

R. Sperl[2]) extrahiert die nach der Reduktion mit Zinn II-chlorid mit Kaliumrhodanid erhaltene rote Komplexverbindung des dreiwertigen Molybdäns mit einem Amylalkohol, besonders Isoamylalkohol, und bestimmt das Molybdän colorimetrisch in dieser amylalkoholischen Lösung. Eisen, Chrom und Vanadin stören bei Gegenwart von genügend Zinn II-chlorid und Kaliumrhodanid nicht, besonders dann nicht, wenn der Amylalkohol zum Waschen genügend mit Schwefelsäure geschüttelt wird.

Zur Bestimmung von Uran im Stahl geben A. M. Dymow und R. S. Moltschanowa[3]) eine Methode an, bei der Uran durch Elektrolyse an der Quecksilberkathode von den übrigen Metallen außer Titan, Aluminium und Vanadin abgetrennt wird. Bei der Elektrolyse wird das Uran bis zur vierwertigen Stufe reduziert, seine Bestimmung erfolgt titrimetrisch mit Kaliumpermanganat oder Kaliumdichromat. Auch zur Bestimmung in anderen Stoffen wird die Methode als geeignet empfohlen.

Gelegentlich von Untersuchungen über den Einfluß von Ammoniak und Ammoniumsalzen auf die polarographische Bestimmung von Nickel in Spezialstählen fanden Ju. S. Ljalikow und Ju. I. Ussatenko[4]), daß Chrom, Wolfram, Titan und Vanadin darauf keinen Einfluß haben. A. Eichler.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

Hanna Schmidt.

Untersuchung von Molkereiprodukten. W. Mohr und K. Baur[5]) benutzen zur vereinfachten Bestimmung des Säurewertes in Molkereierzeugnissen die Lyphanstreifen M 20 und L 6628, der den p_H-Wert mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}05$ anzeigt. Bei Buttermilch und Säurewecker genügt eine Einwirkungszeit von 1—2 Sek. und sofortiges Ablesen, bei Sauerrahm eine Einwirkungszeit von 5 Sek. und Ablesung nach 20—30 Sek.

---

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **8**, 264 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, II, 1907 (1940). — [2]) Chem. Ztg. **64**, 363 (1940). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **7**, 653 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 2041 (1939). — [4]) Betriebslaboratorium (russ.) **7**, 1100 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 3937 (1939). — [5]) Molkerei-Ztg. **53**, 862 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 758 (1939).

Ähnlich wie Ritterhoff[1]) verfahren G. Schwarz und O. Fischer[2]), die 10 *g* Butter mit 2 *ccm* Salzsäure (55 *ccm* konz. Salzsäure + 44 *ccm* Methanol), 0,5 *ccm* 0,25 n-Wasserstoffsuperoxydlösung (1 *ccm* Perhydrol in 80 *ccm* Methanol) und 10 *ccm* Methanol versetzen, zum Schmelzen erhitzen, 3 Min. in Eiswasser kühlen und 5 Min. bei 3000 Umdr. zentrifugieren. 8 *ccm* der klaren Lösung versetzt man darauf mit 2 *ccm* Ammoniumrhodanidlösung und bestimmt das Eisen aus der entstandenen Rotfärbung im Colorimeter oder Stufenphotometer (Filter S 47). Zum Nachweis von Kupfer versetzt man 10 *g* Butter mit 2 *ccm* Ammoniumrhodanidlösung (wie oben), gibt 0,5 *ccm* der 0,25 n-Wasserstoffsuperoxydlösung (siehe oben) und 0,5 *ccm* amtliches Guajakreagens „Neu" zu und mißt nach 5 Min. colorimetrisch oder im Stufenphotometer (Filter S 57).

Über Messung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration in frischem Käse als Hilfsmittel der Betriebskontrolle berichtet F. Munin[3]). Nach den Versuchen von W. Dorner gewährleistet ein p_H-Wert von 5,15—5,25 des frischen Käses beim abschließenden Pressen für Emmentaler die beste Qualität nach dem Lagern.

Zur Bestimmung des Salzgehaltes in Käse werden nach der Vorschrift von O. R. Overman und B. F. Whitmore[4]) 3 *g* Käse auf einem Stück Filtrierpapier schnell abgewogen und in einem 300 *ccm*-Destillierkolben nach Zusatz von Siedesteinchen und 40 *ccm* 30%iger Schwefelsäure destilliert. Das Destillat wird in eine 0,1711 n-Silbernitratlösung, der 100 *ccm* 4%ige Salpetersäure zugesetzt sind, geleitet, bis Schwefeltrioxyddämpfe auftreten. Das Silberchlorid wird durch Erwärmen koaguliert, darauf kühlt man ab, setzt 5 *ccm* Äther zu und titriert den Silbernitratüberschuß mit 0,1711 n-Rhodanidlösung und 2 *ccm* gesättigter Eisenalaunlösung als Indikator zurück. Die Genauigkeit ist die gleiche wie bei der Standardmethode.

Eine Schnellmethode zur Ermittlung von Käse und Quarg, die aus Molkeneiweiß hergestellt sind, gibt A. Schloemer[5]) an. Die etwa 0,5 *g* Trockenmasse entsprechende Probe wird nach 2stündiger Behandlung mit 25 *ccm* gesättigten Kalkwassers im Wasserbad von 40—50° 1 Stde. lang in der Gerberzentrifuge abgeschleudert. Darauf läßt sich das Volumen des unlöslich gebliebenen Molkeneiweißes an dem besonders geformten Schleuderrohr (Abb. im Original) ablesen.

Hanna Schmidt.

Den Nachweis von Senfgas (Dichlordiäthylsulfid, Lost, Gelbkreuz-Kampfstoff) in Trinkwasser und Milch erbringt A. Tasman[6]) in 250 *ccm*, die er mit einer Messerspitze „W-Leitungskohle Norit C, 08—1,2" 10 Min. lang schüttelt; dann filtriert er, trocknet die Kohle zwischen

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **126**, 199 (1943). — [2]) Vorratspflege und Lebensmittelforsch. **2**, 329 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 1990 (1939). — [3]) Milchwirtsch. Ztg. **48**, 529 (1940); durch Chem. Zentrbl. **112**, I, 137 (1941). — [4]) Nat. Butter Cheese Journ. **30**, 18 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 4132 (1939). — [5]) Deutsch. Molkerei-Ztg. **60**, 1589 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 1589 (1940). — [6]) Chem. Weekbl. **36**, 786 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 1306 (1940).

Filtrierpapier und führt damit die Heparreaktion mit einer blanken Silbermünze und die Goldchloridreaktion von Martha Obermiller[1]) aus.

Hanna Schmidt.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

L. Hänel.

Glas. Zur chemischen Analyse von Glas schlägt M. D. Vilensky[2]) vor, das fein gepulverte, bei 105° getrocknete Glas mit Natriumcarbonat aufzuschließen und die erkaltete Schmelze bei etwa 40° mit verdünnter Perchlorsäure vollkommen zu zersetzen. Nach der Zersetzung wird in einer Porzellanschale mit 50%iger Salzsäure mittels eines Strahlers so lange erhitzt, bis sich reichlich Perchlorsäuredämpfe entwickeln. Der verwendete Strahler besteht aus einer Platinplatte mit etwa dem gleichen Durchmesser wie die Porzellanschale; die Verdampfung erfolgt durch Bestrahlung von oben. Nach dem Abrauchen nimmt man den Schaleninhalt mit 50%iger Salzsäure auf, filtriert und wäscht den Filterrückstand bis zur Chlorfreiheit. Der aus reiner Kieselsäure bestehende Filterrückstand wird wie üblich geglüht und gewogen. Der weitere Analysengang ist der bekannte.

Über die Bestimmung von Sand und Glas in Glaschargen hat N. A. Frese[3]) gearbeitet. Sandige Verunreinigungen und Beimengungen von altem Glasbruch können entweder nach einem physikalischen oder nach einem chemischen Verfahren ermittelt werden. Das erste besteht darin, daß man, in Berücksichtigung der geringeren Dichte von Glas im Gegensatz zum Sand, eine feingemahlene und gewogene Menge der Glascharge in eine Lösung aus Kaliumjodid und QuecksilberII-jodid gibt und die Dichte der Lösung durch Zugabe von Wasser auf etwa 2,54 bringt. Da die Dichte von Glas geringer und die von Sand größer als 2,54 ist, schwimmen die Glasteilchen auf der Lösung, während der Sand zu Boden sinkt. Die Materialien lassen sich nun leicht isolieren und gewichtsmäßig bestimmen. Das chemische Verfahren besteht in einer Bestimmung der Gesamtkieselsäure des Gemisches. Die Kieselsäureanteile für Glas und Sand können dann mittels einer Formel errechnet werden; aus den erhaltenen Werten wird das Gesamtverhältnis Glas:Sand gefolgert.

Ein neues Gerät zur Bestimmung der chemischen Angreifbarkeit des Glases wird von M. Nagaoka[4]) beschrieben. Zur Durchführung der Untersuchung wird das zu prüfende Glas bis zur Grießform zerkleinert und dann in einem Korb aus Platin der Einwirkung angreifender Flüssigkeiten ausgesetzt. Als solche kommen in erster Linie Wasser und 1%ige Essigsäure in Frage. Zur Einhaltung einer konstanten

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **111**, 149 (1937/38). — [2]) Journ. Americ. ceram. Soc. **22**, 168 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 1552 (1939). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **7**, 869 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 1148 (1939). — [4]) Glastechn. Ber. **17**, 327 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 1406 (1940).

Versuchstemperatur wird die einfache Anordnung in den Dampf einer geeigneten siedenden Flüssigkeit gebracht. Als zweckmäßige Versuchsdauer werden 48 Stdn. vorgeschlagen. Nach dieser Zeit bestimmt man die Gewichtsabnahme des Glases und die Alkalität der angreifenden Flüssigkeit.

Über die Anwendung der Kohlrausch-Methode zur Ermittlung der chemischen Beständigkeit von Glas berichtet W. S. Moltschanow[1]). Es wurde die Beständigkeit von Jenaer-Glas und russischen Apparate-, Fenster- und Molybdängläsern sowie Glaselektroden und Bleimetasilicat gegen die Angriffe von Wasser und Salzsäure vergleichend nach der konduktometrischen Methode von F. Kohlrausch[2]) geprüft. Die Versuche ergaben, daß das Jenaer Geräteglas weitaus beständiger ist als die russischen Glassorten. Von den geprüften russischen Gläsern zeigten Fenster- und Apparategläser eine etwa gleichwertige Korrosionsbeständigkeit; Molybdän- und Elektrodenglas wurden stark angegriffen; Bleimetasilicat erlitt gänzliche Zerstörung. Es wird vorgeschlagen, die Korrosionsbeständigkeit von Gläsern durch „die Zeit der gleichmäßigen Zerstörung" auszudrücken oder aber durch ein Diagramm anzugeben, in dem die Zerstörungstiefe gegen die Zeit aufgetragen wird. Ein Vergleich der Kohlrausch-Methode mit anderen Verfahren zur Ermittlung der Beständigkeit von Gläsern gegen aggressive Lösungen zeigte volle Übereinstimmung der erhaltenen Werte.

Über die Säurebeständigkeit von Emails und eine neue Methode zu deren Bestimmung hat Gerhard Schmidt[3]) gearbeitet. Das Zeitgesetz, nach dem sich die Emails beim Säureangriff richten, wurde in der Formel:

$$x = a \cdot \ln (1 + c \cdot t)$$

gefunden. In dieser Formel bedeutet x die in der Zeit t ausgelaugte Menge, bezogen auf die Oberflächeneinheit. Die Größen a und c sind Konstanten, von denen die erste eine Art Lösungsdruck, die zweite eine reziproke Widerstandsgröße gegen die Säureauslaugung darstellt. Die Abhängigkeit der Auslaugmengen von der Zeit, die dem von E. Berger[4]) angegebenen Zeitgesetz für reine Silicatgläser entspricht, wird aus dem Fickschen Diffusionsgesetz erklärt.

Mit der Auslaugformel ist eine neue Möglichkeit für die Beurteilung der Säurebeständigkeit von Emails gegeben. Man kann mit ihr nach Durchführung einiger Kurzversuche am Email die für beliebige Auslaugzeiten wahrscheinlichen Auslaugzahlen abschätzen, d. h. man kann aus dem Kurzversuch auf das wahrscheinliche Verhalten der Emails bei fortdauerndem Säureangriff schließen.

Von besonderer Bedeutung für die Beurteilung der Säurebeständigkeit von Emails ist die Größe a. Sie ist bei größeren Auslaugzeiten der

---

[1]) Journ. Chim. appl. (russ.) **13**, 934 (1940); durch Chem. Zentrbl. **112**, I, 1210 (1941). — [2]) Ztschrft. f. physik. Chem. **64**, 129 (1908). — [3]) Chem. Fabrik **13**, 49 (1940). — [4]) E. Berger und W. Geffcken, Naturwiss. **23**, 817 (1935); E. Berger, Glastechn. Ber. **14**, 351 (1936); vgl. diese Ztschrft. **111**, 299 (1937/38).

Steilheit der Auslaugkurven proportional. Nun ist aber ein Email um so säurebeständiger zu nennen, je weniger steil seine Auslaugkurve verläuft. Damit wird die Größe a zum eigentlichen Maßstab für die Säurebeständigkeit. Je kleiner a wird, um so säurebeständiger ist das Email.

Man bestimmt a jeweils aus einigen Kurzversuchen. Zum Beispiel stellt man die zu den Auslaugzeiten von 1, 2 und 4 Stdn. gehörenden Auslaugwerte fest und zeichnet danach den Anfang der Auslaugkurve im x-t-Diagramm. In der so erhaltenen Kurve sucht man dann zwei Punkte, deren x-Werte sich wie 1:2 verhalten, und liest die zugehörigen Auslaugzeiten t_1 und t_2 ab. Hieraus wird c nach der Gleichung

$$c = \frac{t_2 - 2\,t_1}{t_1^2}$$

errechnet. Ein Beispiel der Bestimmung von c aus zwei Kurvenpunkten ist in Abb. 43 gegeben. Diese Bestimmung, an mehreren Stellen durchgeführt, ergibt einen mittleren c-Wert. Schließlich wird a durch Einsetzen entsprechender x- und t-Werte aus

$$a = \frac{x}{\ln(1+ct)} = \frac{x}{-2{,}3\log(1+ct)}$$

gefunden. Vergleicht man die für gewisse Emails ermittelten a-Werte mit der Bewährung derselben Emails in der Praxis, so ergeben sich für a die folgenden Grenzwerte, die als Normenvorschlag angesehen werden können:

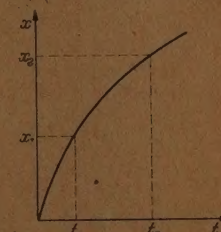

Abb. 43.
Die Bestimmung von c aus 2 Kurvenpunkten (x_1, t_1) und (x_2, t_2). $x_1 : x_2 = 1:2$.

1. Ein Email ist gegenüber einer bestimmten Säure beständig, wenn man aus Gewichtsverlustbestimmungen bei Behandlung mit der betreffenden, kochenden Säure einen a-Wert von weniger als 0,4 *mg* je Quadratzentimeter errechnet.

2. Ein Email ist als hochsäurebeständig zu bezeichnen, wenn man aus Gewichtsverlustbestimmungen bei Behandlung mit kochender 20%iger Salzsäure einen a-Wert errechnet, der kleiner ist als 0,4 *mg* je Quadratzentimeter.

Bestimmt man statt des Gewichtsverlustes die Auslaugrückstände bei Behandlung mit Salzsäure, so erhöhen sich die Grenzzahlen für die a-Werte von 0,4 auf 0,5 *mg* je Quadratzentimeter.

Die angegebenen Grenzwerte für a gleichen sich den in der Praxis bisher üblichen Bedingungen an. So wurde z. B. von der chemischen Industrie bisher gefordert, daß die Auslaugrückstände nach 8stündiger Behandlung mit kochender 20%iger Salzsäure für hochsäurebeständige Emails nicht über 3 *mg* je Quadratzentimeter liegen dürfen. Dies entspricht unter Annahme normaler c-Werte zwischen 0,1 und 100 einem a-Wert zwischen $\sim$ 5 und $\sim$ 0,5 *mg* je Quadratzentimeter, wie sich durch Einsetzen in die Gleichung für die Auslaugkurven leicht errechnen läßt.

Die Luminescenzmethode ist nach Untersuchungen von M. A.

Besborodow und N. O. Abeltschuk[1]) zum Nachweis von Inhomogenitäten im Glas gut geeignet. Insbesondere kann die Luminescenzanalyse zum Auffinden von Aluminiumoxyd-Einschlüssen und von durchsichtigen Steinen, die sich durch das Auftreten von Fluorescenz vom Siliciumdioxyd deutlich unterscheiden, dienen.

Auf der glastechnischen Tagung 1941 in Nürnberg sprach H. Schardin[2]) über die Anwendung der Töplerschen Schlierenmethode zur Untersuchung von Flachglas. Das Verfahren ermöglicht es, im durchsichtigen Medium schon sehr geringe Veränderungen deutlich sichtbar zu machen, so daß es naheliegend ist, die Schlierenmethode nach A. Töpler[3]) als äußerst empfindliches Prüfverfahren für Gläser zu verwenden. Die den Tafelgläsern eigene, sie von geschliffenen und polierten Spiegelgläsern unterscheidende, geringe Unebenheit entspringt gewissen thermischen, chemischen oder mechanischen Vorgängen bei ihrer maschinellen Herstellung und ist für die verschiedenen Ursachen typisch in ihrer Anordnung. Das Schwarz-Weiß-Bild dieser „Unruhe" läßt also bereits ihre Charakteristik erkennen. Darüber hinaus konnte das Prüfverfahren durch die Anwendung eines Kunstkniffes zu einem außerordentlich demonstrativen gemacht werden: Die von Unregelmäßigkeiten der Glastafel verursachte Ablenkung des Lichtes erfolgte früher so, daß auf einer Gitterblende abwechselnd Lichtschlitze und Dunkelstreifen getroffen wurden. Eine quantitative Aussage war nur mit Mühe aus dem Bild herauszulesen. Nachdem die Gitterblende jetzt in Farben angelegt wird, ist das augenblicklich entstehende Bild auch sofort quantitativ deutbar, indem der Grad der jeweils erzeugten Lichtablenkung durch die entsprechend zugeordneten Farben festgelegt wird und sozusagen ein farbiges Böschungsbild entstehen läßt. Gleichfarbige Linien und Felder entsprechen Orten gleich starker Lichtablenkung im geprüften Objekt. Die Empfindlichkeit des Verfahrens reicht bis zu derjenigen der Interferenzmethoden. L. Hänel.

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) 8, 65 (1939); durch Chem. Zentrbl. 112, I, 101 (1941). — [2]) Chem. Fabrik 14, 163 (1941). — [3]) Vgl. hierzu diese Ztschrft. 77, 134 (1929).